

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019028

International filing date: 20 December 2004 (20.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-430490
Filing date: 25 December 2003 (25.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 24 February 2005 (24.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

21.12.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年12月25日

出願番号
Application Number: 特願2003-430490

[ST. 10/C]: [JP2003-430490]

出願人
Applicant(s): イハラケミカル工業株式会社

2005年 2月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

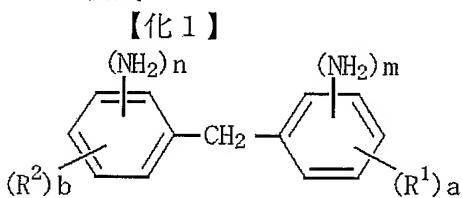
洋

【書類名】 特許願
【整理番号】 P0315
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07C211/43
【発明者】
【住所又は居所】 静岡県庵原郡富士川町中之郷 2256番地 イハラケミカル工業
株式会社 研究所内
【氏名】 長澤 的
【発明者】
【住所又は居所】 静岡県庵原郡富士川町中之郷 2256番地 イハラケミカル工業
株式会社 研究所内
【氏名】 渥美 真也
【発明者】
【住所又は居所】 東京都台東区池之端一丁目 4番26号 イハラケミカル工業株式
会社内
【氏名】 市川 弘文
【特許出願人】
【識別番号】 000102049
【氏名又は名称】 イハラケミカル工業株式会社
【代表者】 望月 信彦
【代理人】
【識別番号】 100091247
【弁理士】
【氏名又は名称】 小林 雅人
【電話番号】 03-3266-0655
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 054830
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

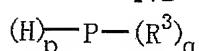
【請求項1】

一般式



(式中、R¹、R²は、それぞれ独立してハロゲン原子又はC1-C6アルキル基を示し、a、bは、それぞれ独立して0乃至4の整数を示し、m、nは、それぞれ独立して1乃至5の整数を示すが、a+m及びb+nは5以下で、aが2以上のとき、R¹は同一でも異なってもよく、bが2以上のとき、R²は同一でも異なってもよい。) で表される化合物に対し、一般式

【化2】



(式中、R³は、置換基を有してもよいアリール基を又は置換基を有してもよいアルキル基を示し、pは0、1又は2を、qは1、2又は3を示すが、p+qは3であり、qが2又は3のとき、R³は同一でも異なってもよい。)

で表されるホスフィン類を添加することを特徴とするメチレンビスアニリン化合物の変色防止方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】メチレンビスアニリン化合物の変色防止方法

【技術分野】

【0001】

本発明はメチレンビスアニリン化合物の変色防止方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、ポリウレタン／ウレアの硬化剤として、イハラキュアミンMT（イハラケミカル工業株式会社製製品の商品名、通称「MBOCA」、4,4'-メチレンビス-2-クロロアニリン）に代表されるメチレンビスアニリン化合物が使用されているが、例えばこのイハラキュアミンMTを実際に使用している場面では、作業効率や設備の関係から、当日に使用する量をまとめて溶融し、ポリウレタン／ウレア製造の作業開始時から作業終了時までに徐々に使用されるため、一部は長時間（製造作業日中の6～13時間程度）に亘るだけではなく、時には翌朝以降まで、その融点（約100℃）以上の温度（概ね120～160℃）で、酸素存在下、溶融状態のまま使用されるまで保存されることとなり、この結果、変色してくる。

【0003】

そして、変色した硬化剤の変色原因成分或いはそれに由来する部分構造は、製造されたポリウレタン／ウレア内に残存するために、作業開始時と作業終了時で色が違ってしまう、即ち変色をしてしまうと、得られる製品であるポリウレタン／ウレアの色も作業開始時と作業終了時で違ってしまうために、当該ポリウレタン／ウレアの用途がその色とは無関係であればよいが、その色が当該ポリウレタン／ウレアの用途に影響する場合は、上記硬化剤の経時的な変色は無視をすることのできない大きな問題となる。

【0004】

一方、芳香族アミンにホスフィン、亜リン酸エステル及びリン酸エステルからなる群より選ばれた有機リン化合物を添加することによる芳香族アミンの安定化方法が提案されていて、この安定化には変色防止という態様も含まれている。

【特許文献1】特公昭55-31135号公報 しかしながら、上記の公知技術は、上記イハラキュアミンMTのようなメチレンビスアニリン化合物の、上記のような使用現状での変色までを防止できるかについては、全く開示するところがない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、上記イハラキュアミンMTのようなメチレンビスアニリン化合物を、高温で且つ長時間にわたって保存した場合でも、その変色を防止することのできる方法の開発が望まれていた。

【課題を解決するための手段】

【0006】

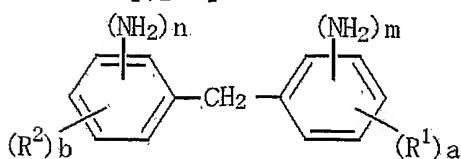
上記のような状況に鑑み、本発明者が鋭意研究を重ねた結果、上記イハラキュアミンMTのようなメチレンビスアニリン化合物に対しては、有機リン化合物の中でもホスフィン類を添加することにより、上記課題を解決できることを見出し、この知見に基づいて更に研究を続けることによって本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明は、一般式

【0008】

【化1】



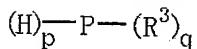
【0009】

(式中、R¹、R²は、それぞれ独立してハロゲン原子又はC1-C6アルキル基を示し、a、bは、それぞれ独立して0乃至4の整数を示し、m、nは、それぞれ独立して1乃至5の整数を示すが、a+m及びb+nは5以下で、aが2以上のとき、R¹は同一でも異なってもよく、bが2以上のとき、R²は同一でも異なってもよい。)

で表される化合物に対し、一般式

【0010】

【化2】



【0011】

(式中、R³は、置換基を有してもよいアリール基を又は置換基を有してもよいアルキル基を示し、pは0、1又は2を、qは1、2又は3を示すが、p+qは3であり、qが2又は3のとき、R³は同一でも異なってもよい。)

で表されるホスフィン類を添加することを特徴とするメチレンビスアニリン化合物の変色防止方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明方法により、上記イハラキュアミンMTのようなメチレンビスアニリン化合物に対するは、有機リン化合物の中でもホスフィン類を添加することにより、高温で且つ長時間にわたって保存した場合でも、その変色を防止することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

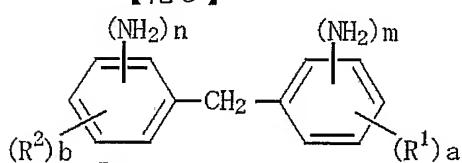
以下、本発明について詳細に説明する。

【0014】

本発明方法の対象となるメチレンビスアニリン化合物は、式

【0015】

【化3】



【0016】

で表されるものである。

【0017】

上記式中、R¹、R²は、それぞれ独立してハロゲン原子又は炭素数1乃至6の直鎖、分岐鎖又は脂環式のアルキル基(C1-C6アルキル基)を示し、具体的には例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

【0018】

又、a、bは、それぞれ独立して0乃至4の整数を示し、m、nは、それぞれ独立して1乃至5の整数を示している。尚、a+m及びb+nは5以下で、aが2以上のとき、R¹は同一でも異なってもよく、bが2以上のとき、R²は同一でも異なってもよい。

【0019】

従って、上記式で表される化合物としては、具体的には例えば、

4, 4' -メチレンビスアニリン

4, 4' -メチレンビス-(2-クロロアニリン)

4, 4' -メチレンビス-(2-エチル-5-メチルアニリン)

4, 4' -メチレンビス-(2, 3-ジクロロアニリン)

4, 4' -メチレンビス-(1, 3-ジアミノベンゼン)
 4, 4' -メチレンビス-(2-クロロ-1, 3-ジアミノベンゼン)
 4, 4' -メチレンビス-(1, 2, 5-トリアミノベンゼン)
 4, 4' -メチレンビス-(2-クロロ-1, 3, 5-トリアミノベンゼン)
 4, 4' -メチレンビス-(1, 2, 3, 5-テトラアミノベンゼン)

等のメチレンビスアニリン化合物を挙げることができる。

【0020】

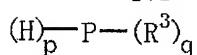
尚、上記特許文献1(特公昭55-31135号公報)には、その対象を芳香族アミンと広い概念で特定しているが、具体例には単環化合物のみが例示/実施されていて、上記式で表される本願発明がその対象としているような化合物は、具体的には記載されていない。

【0021】

本発明方法で、上記式で表される化合物に添加されてその変色を防止する機能を果たす化合物は、有機リン化合物の中でもホスフィン類であり、この具体例としては、一般式

【0022】

【化4】



【0023】

で表されるホスフィン類を挙げることができる。

【0024】

上記式中、 R^3 は、置換基を有してもよいアリール基を又は置換基を有してもよいアルキル基を示している。ここでアリール基とは、単環又は縮合環のアリール基を例示することができ、具体的には例えば、フェニル基、ナフチル基、アンスラニル基等を挙げることができる。又、アルキル基とは、炭素数1乃至8の、直鎖、分岐鎖、又は脂環式のアルキル基(C1-C8アルキル基)を例示することができ、具体的には例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

【0025】

又、上記アリール基又はアルキル基に置換していくてもよい基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の、直鎖又は分岐C1-C6アルキル基；ヒドロキシル基；例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基等の、直鎖又は分岐C1-C6アルコキシ基；例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等の、直鎖又は分岐C1-C6ヒドロキシアルキル基；例えば、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基等の、直鎖又は分岐(C1-C6アルコキシ)-(C1-C6アルキル)基；例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基等の、直鎖又は分岐C1-C6ハロアルキル基；カルボキシル基又はその金属塩；例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の、直鎖又は分岐(C1-C6アルコキシ)カルボニル基；例えば、ブロモ、クロロ、フルオロ、ヨード等の、ハロゲン原子；ニトロ基；アミノ基；例えば、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の、直鎖又は分岐モノ又はジ(C1-C6アルキル)アミノ基；例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチリルアミノ基等の、直鎖又は分岐(C1-C6アルキル)カルボニルアミノ基；シアノ基；ホルミル基；例えば、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基等の、直鎖又は分岐(C1-C6アルキル)カルボニル基；フェニル基(該フェニル基は、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の、直鎖又は分岐C1-C6アルキル基；ヒドロキシル基；例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基等の、直鎖又は分岐

C1～C6アルコキシ基；例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等の、直鎖又は分岐C1～C6ヒドロキシアルキル基；例えば、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基等の、直鎖又は分岐(C1～C6アルコキシ)～(C1～C6アルキル)基；例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基等の、直鎖又は分岐C1～C6ハロアルキル基；カルボキシル基又はその金属塩；例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の、直鎖又は分岐(C1～C6アルコキシ)カルボニル基；例えば、ブロモ、クロロ、フルオロ、ヨード等のハロゲン原子；ニトロ基；アミノ基；例えば、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の、直鎖又は分岐のモノ又はジ(C1～C6アルキル)アミノ基；例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチリルアミノ基等の、直鎖又は分岐C1～C6アルキルカルボニルアミノ基；シアノ基；ホルミル基；例えば、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基等の、直鎖又は分岐(C1～C6アルキル)カルボニル基等の置換基を有していてもよい。)を挙げることができる。

【0026】

尚、pは0、1又は2を、qは1、2又は3を示すが、p+qは3であり、qが2又は3のとき、R³は同一でも異なってもよい。

【0027】

従って、上記式で表されるホスフィン類としては、具体的には例えば、

1)エチルホスフィン … (H)₂-P-Et

n-ブチルホスフィン … (H)₂-P-(n-Bu)

フェニルホスフィン … (H)₂-P-Ph

等のモノアルキルホスフィン又はモノアリールホスフィンに代表される一置換ホスフィン；

2)ジエチルホスフィン …H-P-(Et)₂

ジ(n-ブチル)ホスフィン …H-P-(n-Bu)₂

ジフェニルホスフィン …H-P-(Ph)₂

等のジアルキルホスフィン又はジアリールホスフィンに代表される二置換ホスフィン、又は、

3)トリエチルホスフィン …P-(Et)₃

トリ(n-ブチル)ホスフィン …P-(n-Bu)₃

トリ(シクロヘキシル)ホスフィン …P-(c-Hex)₃

トリフェニルホスフィン(TPP) …P-(Ph)₃

等のトリアルキルホスフィン又はトリアリールホスフィンに代表される三置換ホスフィンを挙げることができる。

【0028】

上記一般式で表されるホスフィン類の中でも、好ましくは三置換ホスフィン、更に好ましくはトリアリールホスフィン、特に好ましくはトリフェニルホスフィン(TPP)を好適なものとして挙げることができる。

【0029】

又、上記のホスフィン類の上記式で表されるメチレンビスアニリン化合物に対する添加割合としては、100～20,000ppm、好ましくは500～5,000ppmという範囲を例示することができる。

【0030】

尚、上記特許文献1(特公昭55-31135号公報)には、芳香族アミンにホスフィン、亜リン酸エステル及びリン酸エステルからなる群より選ばれた有機リン化合物を添加することが記載されていて、有機リン化合物に包含されるホスフィン、亜リン酸エステル及びリン酸エステルはすべて同列に扱われており、本願発明がその対象としている特定の化合物とホスフィン類との組み合わせ及びその効果は、全く記載されていない。

【0031】

上述の通り、イハラキュアミンMTに代表される、上記式で表されるメチレンビスアニ

リン化合物がポリウレタン／ウレアの硬化剤として実際に使用されている場面では、その一部は長時間（製造作業日中の6～13時間）にわたり、その融点（約100℃）以上の温度（概ね120～160℃）で、酸素存在下、溶融状態のまま保存されることとなるが、本願発明によりこのようなメチレンビスアニリン化合物にホスフィン類を添加することにより、前記のような条件で保存した場合でも、その変色を防止することが可能となる。

【0032】

尚、上記特許文献1（特公昭55-31135号公報）には、100分という短期間での安定化効果が実証されているが、上記のような高温／長時間でも効果が持続するかについては、全く検証されていない。

【0033】

本発明を実施するには、上記式で表される化合物に対し、ホスフィン類を添加するだけでもよく、必要に応じ、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤（HALS（Hinderend Amine Light Stabilizer））等の他の添加剤を併用してもよい。

【実施例】

【0034】

次に、実施例を挙げて本発明化合物の製造方法を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例によって何ら限定されるものではない。

【0035】

尚、以下の実施例及び比較例において、メチレンビスアニリン化合物の変色の有無及びその程度は、色彩色度計CT-310（ミノルタ株式会社製）を使用し、JIS Z 8729で採用されているL* a* b* 表色系に拠った。即ち、この系では、色はL* 値、a* 値及びb* 値による三次元の色空間の座標として表現され、ここでL* 値は0乃至100の範囲で明度を示し、大きくなるほど明るく（白く）なり、小さくなるほど暗く（黒く）なる。a* 値及びb* 値は組み合わされて色度（色相と彩度）を表し、a* 値は-100乃至+100の範囲であって、大きくなるほど赤くなり、小さくなるほど緑になり、一方のb* 値も-100乃至+100の範囲であって、大きくなるほど黄色くなり、小さくなるほど青になる。

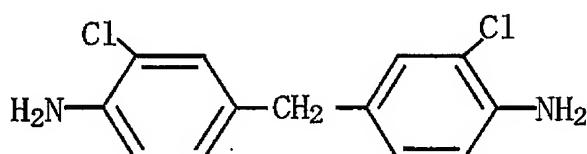
【0036】

実施例1

式

【0037】

【化5】



【0038】

で表される化合物に対し、トリフェニルホスフィンを1000 ppm添加し、160度で13時間放置した。加熱前及び加熱後の上記式で表される化合物の変色状態を測定し、L* 値及びa* 値で表したところ、L* 値は93.96から89.54となり、a* 値は-8.66から-3.31となっていて、試験終了後の目視評価でも、加熱開始当初の淡黄色が維持されており、顕著な変色は認められなかった。

【0039】

比較例1

トリフェニルホスフィンをトリ（ノニルフェニル）ホスファイトに変えた以外は実施例1と同様にして、加熱前及び加熱後の上記式で表される化合物の変色状態を測定し、L* 値及びa* 値で表したところ、L* 値は91.02から53.45となり、a* 値は-2.

71から+44.85となっていて、試験終了後の目視評価では、加熱開始当初の淡黄色から赤褐色への著しい変色が認められた。

【0040】

実施例2

上記式で表される化合物に対し、トリ(n-ブチル)ホスフィンを1000ppm添加し、160度で6時間放置した。加熱後の上記式で表される化合物の変色状態を測定し、L*値及びa*値で表したところ、L*値は77.86、a*値は-11.73となっていて、試験終了後の目視評価でも、加熱開始当初の淡黄色が維持されており、顕著な変色は認められなかった。

【0041】

実施例3

トリ(n-ブチル)ホスフィンを3000ppm添加した以外は実施例2と同様に加熱し、L*値及びa*値で表したところ、L*値は81.13、a*値は-12.64となっていて、試験終了後の目視評価でも、加熱開始当初の淡黄色が維持されており、顕著な変色は認められなかった。

【0042】

実施例4

トリ(n-ブチル)ホスフィンを5000ppm添加した以外は実施例2と同様に加熱し、L*値及びa*値で表したところ、L*値は77.14、a*値は-12.84となっていて、試験終了後の目視評価でも、加熱開始当初の淡黄色が維持されており、顕著な変色は認められなかった。

【0043】

比較例2

上記式で表される化合物に対し、トリ(n-ブチル)ホスファイトを1000ppm添加し、160度で6時間放置した。加熱後の上記式で表される化合物の変色状態を測定し、L*値及びa*値で表したところ、L*値は69.96、a*値は0.77となっていて、試験終了後の目視評価では、加熱開始当初の淡黄色から赤褐色への著しい変色が認められた。

【0044】

比較例3

トリ(n-ブチル)ホスファイトを3000ppm添加した以外は比較例2と同様に加熱し、L*値及びa*値で表したところ、L*値は68.23、a*値は3.24となっていて、試験終了後の目視評価では、加熱開始当初の淡黄色から赤褐色への著しい変色が認められた。

【0045】

比較例4

トリ(n-ブチル)ホスファイトを5000ppm添加した以外は比較例2と同様に加熱し、L*値及びa*値で表したところ、L*値は68.7、a*値は2.93となっていて、試験終了後の目視評価では、加熱開始当初の淡黄色から赤褐色への著しい変色が認められた。

【0046】

実施例5

上記式で表される化合物に対し、トリ(シクロヘキシル)ホスフィンを1000ppm添加し、160度で6時間放置した。加熱後の上記式で表される化合物の変色状態を測定し、L*値及びa*値で表したところ、L*値は74.78、a*値は-8.19となっていて、試験終了後の目視評価でも、加熱開始当初の淡黄色が維持されており、顕著な変色は認められなかった。

【0047】

実施例6

トリ(シクロヘキシル)ホスフィンを3000ppm添加した以外は実施例5と同様に

加熱し、L* 値及びa* 値で表したところ、L* 値は73.35、a* 値は-8.33となつていて、試験終了後の目視評価では、加熱開始当初の淡黄色が維持されており、顕著な変色は認められなかつた。

【0048】

実施例7

トリ(シクロヘキシル)ホスフィンを5000 ppm添加した以外は実施例5と同様に加熱し、L* 値及びa* 値で表したところ、L* 値は76.05、a* 値は-8.76となつていて、試験終了後の目視評価では、加熱開始当初の淡黄色が維持されており、顕著な変色は認められなかつた。

【0049】

比較例5

上記式で表される化合物に対し、トリ(イソデシル)ホスファイトを1000 ppm添加し、160度で6時間放置した。加熱後の上記式で表される化合物の変色状態を測定し、L* 値及びa* 値で表したところ、L* 値は62.47、a* 値は4.80となつていて、試験終了後の目視評価では、加熱開始当初の淡黄色から赤褐色への著しい変色が認められた。

【0050】

比較例6

トリ(イソデシル)ホスファイトを3000 ppm添加した以外は比較例5と同様に加熱し、L* 値及びa* 値で表したところ、L* 値は59.24、a* 値は5.60となつていて、試験終了後の目視評価では、加熱開始当初の淡黄色から赤褐色への著しい変色が認められた。

【0051】

比較例7

トリ(n-ブチル)ホスファイトを5000 ppm添加した以外は比較例5と同様に加熱し、L* 値及びa* 値で表したところ、L* 値は61.51、a* 値は5.39となつていて、試験終了後の目視評価では、加熱開始当初の淡黄色から赤褐色への著しい変色が認められた。

【0052】

以上のように、実施例1乃至7のホスフィン類を上記式で表されるメチレンビスアニリン化合物に添加した場合は、L* 値が大でa* 値が小という状態が維持され、変色が極めて少なかつたが、比較例1乃至7のホスファイト類を上記式で表されるメチレンビスアニリン化合物に添加した場合は、L* 値が大きく減少すると共にa* 値も大きく増加し、変色が顕著であった。

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明方法により、上記イハラキュアミンMTのような特定のメチレンビスアニリン化合物に対しては、有機リン化合物の中でもホスフィン類を添加することにより、高温で且つ長時間にわたって保存した場合でも、その変色を防止することが可能となる。

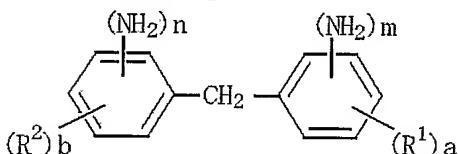
【書類名】要約書

【要約】

【課題】メチレンビスアニリン化合物を、高温で且つ長時間にわたって保存した場合でも、その変色を防止することのできる方法を提供する。

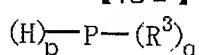
【解決手段】本発明は、一般式

【化1】



(式中、R¹、R²は、それぞれ独立してハロゲン原子又はC1-C6アルキル基を示し、a、bは、それぞれ独立して0乃至4の整数を示し、m、nは、それぞれ独立して1乃至5の整数を示すが、a+m及びb+nは5以下で、aが2以上のとき、R¹は同一でも異なってもよく、bが2以上のとき、R²は同一でも異なってもよい。) で表される化合物に対し、一般式

【化2】



(式中、R³は、置換基を有してもよいアリール基を又は置換基を有してもよいアルキル基を示し、pは0、1又は2を、qは1、2又は3を示すが、p+qは3であり、qが2又は3のとき、R³は同一でも異なってもよい。)

で表されるホスフィン類を添加するメチレンビスアニリン化合物の変色防止方法を提供する。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-430490
受付番号	50302135786
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年12月26日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年12月25日
-------	-------------

特願 2003-430490

出願人履歴情報

識別番号 [000102049]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都台東区池之端1丁目4番26号
氏名 イハラケミカル工業株式会社